Über

Camphoronsäure und Camphoransäure.

Inaugural-Dissertation

bei der

Meldung zum Doctorexamen

der hohen philosophischen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

vorgelegt und mit den beigefügten Thesen verteidigt

am 31. Mai 1895, Mittags 12 Uhr

von

Emil Arntz

aus Brenkhausen.

Opponenten:

Dr. Karl Stiepel.
Cand. phil. Hans Geisenheimer.
Cand. phil. Frank Rochussen.

Bonn

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi

1895.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551910_0116

Bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure entstehen neben verschiedenen anderen Verbindungen hauptsächlich zwei Säuren: Camphersäure und Camphoronsäure. Mit der Frage nach der Constitution des Camphers, die seit dem Jahre 1859[1]) zahlreiche Gelehrte beschäftigt hat, hängt die Frage nach der rationellen Zusammensetzung der Camphersäure und der Camphoronsäure auf das Engste zusammen. Denn da diese Säuren nicht nur neben einander bei der Oxydation des Camphers entstehen, sondern auch schrittweise eine aus der anderen erhalten werden können, indem die Camphersäure bei fortgesetzter Oxydation Camphoronsäure liefert, so ist anzunehmen, dass, wenn man die Constitution dieses Endproduktes der Oxydation kennt, man auch Rückschlüsse auf die Struktur des Ausgangsproduktes, des Camphers, und auf die des Zwischenproduktes, der Camphersäure, ziehen kann.

Es ist daher die Frage nach der Struktur der Camphoronsäure von besonderem Interesse, wodurch es verständlich wird, dass von einer nicht geringen Anzahl Chemikern Ansichten über dieselben geäussert worden sind. Wir finden in der Litteratur zwei grund-

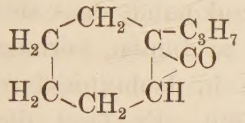
1) Damals wurde von Berthelot zuerst die Ansicht geäussert, der Campher verhalte sich zum Borneol, wie ein Aldehyd zu dem entsprechenden Alkohol. (Ann. chim. phys. (3) LVI, 51 und Ann. Chem. Pharm. 112, 356.)

sätzlich verschiedene Ansichten über die Struktur der Camphoronsäure. Die eine, von Kachler herstammend, sieht diese Verbindung als eine zweibasische Säure an; die andere von Bredt zuerst geäusserte Ansicht, geht dahin, dass die Camphoronsäure drei Carboxylgruppen enthält. Jede dieser beiden Auffassungen ist wiederum von verschiedenen Autoren durch andere Strukturformeln zum Ausdruck gebracht worden, welche sich hauptsächlich durch die Gruppierung der Kohlenstoffatome in Molekül unterscheiden. Soweit mir die Litteratur über diesen Gegenstand zugänglich war, habe ich feststellen können, dass drei Constitutionsformeln aufgestellt sind, in denen die Camphoronsäure als zweibasische Säure angenommen wird, und fünf Constitutionsformeln, welche drei Carboxylgruppen im Molekül enthalten. Ich will im Nachfolgenden versuchen, den einzelnen Autoren in ihrem Ideengang zu folgen und die Gründe, welche dieselben für die eine oder die andere Formel beibringen, kurz zusammenzustellen.

Kachler[1]), der die Camphoronsäure zuerst rein dargestellt hat, sieht den Campher als ein Keton an, dessen von den gewöhnlichen Ketonen etwas abweichendes Verhalten er dadurch zu erklären sucht, dass er annimmt, die beiden freien Valenzen der CO-gruppe seien an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden. Er vergleicht daher den Campher mit dem theoretisch möglichen Keton der Bernsteinsäure, das wie der Campher bei der Oxydation eine zweibasische Säure geben müsste und nicht wie die gewöhnlichen Ketone zwei einbasische Säuren. Des Weiteren gelangt Kachler zu der Anschauung, dass die Keton-

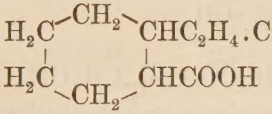
1) Ann. Chem. Pharm. 169, 185—195.

gruppe an einem geschlossenen Ring von sechs Kohlenstoffatomen neben einer Isopropylgruppe stehe, wie folgende Formel zeigt.

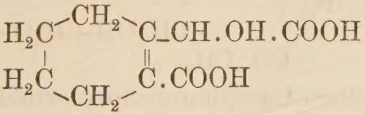


Durch Oxydation des Camphers entsteht die Camphersäure, nach seiner Ansicht, in der Weise, dass die CO-gruppe zur COOH- und die C_3H_7-gruppe zur C_2H_4COOH-gruppe wird und ausserdem ein Wasserstoffatom an den Kern tritt.

Es ergiebt sich dann folgende Camphersäureformel:

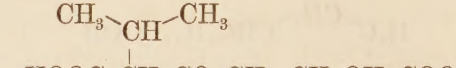


Den Übergang der Camphersäure zur Camphoronsäure denkt sich Kachler derart, dass die Seitenkette C_2H_4COOH zu CH.OH.COOH oxydiert wird, und dass zwei Wasserstoffatome des Kerns unter Bildung einer doppelten Bindung fortoxydiert werden. Die Camphoronsäure würde dann folgende Form haben:

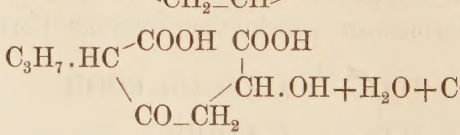


Zu dieser Formel wurde Kachler durch die falsche Annahme geführt, dass die Camphoronsäure zwei Atome Brom addiere und beim Schmelzen mit Kali in zwei Moleküle Normal-Buttersäure und ein Molekül Kohlensäure zerfalle. Er nahm damals noch an, dass die lufttrockene Camphoronsäure ein Molekül Krystallwasser enthalte, also die Zusammensetzung $C_9H_{12}O_5+H_2O$ habe.

Dem gegenüber hat Kissling[1]), der unter anderen einige Ester der Camphoronsäure untersuchte, nachgewiesen, dass der Camphoronsäure die Zusammensetzung $C_9H_{14}O_6$ zukommt, dass sie ferner kein Bromadditionsprodukt zu bilden vermag und dass sie bei der Kalischmelze in Isobuttersäure, Essigsäure und Kohlensäure zerfällt. Er fasst die Camphoronsäure als Oxysäure auf, obgleich Acetylchlorid kein Acetat bildet und nimmt an, sie enthalte eine Ketongruppe, trotzdem Natriumamalgam nicht reducierend darauf einwirkt. Aus der Bildung der Isobuttersäure schliesst er auf das Vorhandensein einer Isopropylgruppe und gelangt so zu folgender Formel:



Die Entstehung einer so konstituierten Verbindung bei der Oxydation des Camphers erklärt Kissling in folgender Weise, wobei er von der bekannten Kekulé'schen[2]) Campherformel ausgeht.

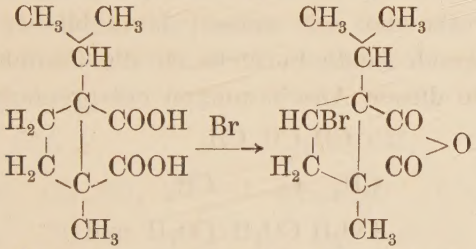


Zu derselben Camphoronsäureformel gelangt auch Reyher[3]), welcher die V. Meyer-Ballo'sche Campher-säureformel seinen Betrachtungen zu Grunde legt. Bekanntlich[4]) entsteht beim Bromieren der Campher-säure das Bromcamphersäureanhydrid, und durch

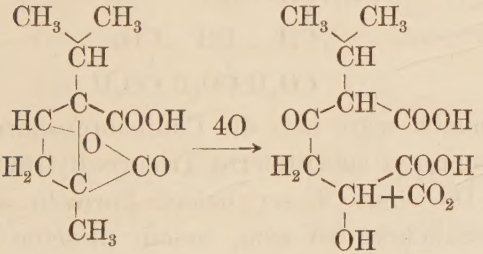
---

1) Inaug.-Dissertation, Würzburg 1878.
2) Berl. Ber. 6, 931.
3) Inaug.-Dissertation, Leipzig 1891.
4) Wreden, Ann. Chem. Pharm. 163, 330.

Kochen des letzteren mit Wasser die Camphansäure. Die Oxydation der Camphansäure mittelst chromsauren Kali und Schwefelsäure führt, wie Bredt[1]) gezeigt und Reyher bestätigt gefunden hat, zur Camphoronsäure. Man kann also die Camphansäure als ein Zwischenprodukt bei der Oxydation der Camphersäure zur Camphoronsäure auffassen. Von dem Vorgang bei dieser Überführung der Camphersäure in Camphoronsäure durch Vermittlung der Camphansäure macht sich nun Reyher folgendes Bild:



Camphersäure. Bromcamphersäureanhydrid.



Camphansäure. Camphoronsäure.

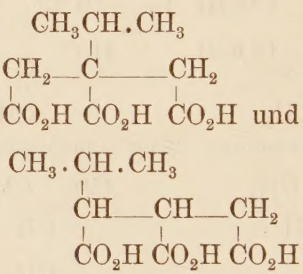
Allerdings gesteht Reyher in seiner Arbeit selbst zu, dass die bekannten Eigenschaften der Camphoronsäure mit der von ihm entwickelten Formel schlecht übereinstimmen.

Die Untersuchungen von Bredt[2]) über die Salze und Ester der Camphoronsäure hatten es nämlich

1) Berl. Ber. 18b, 2989.

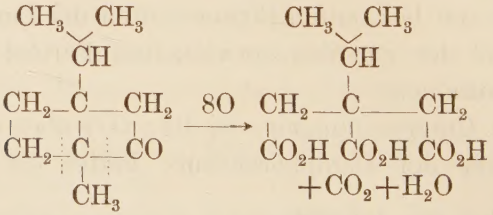
2) Ann. Chem. Pharm. 226, 249—261.

sehr wahrscheinlich gemacht, dass in der Camphoronsäure drei Carboxylgruppen vorhanden sind. Wegen der verhältnismässig grossen Beständigkeit der Camphoronsäure beim Erhitzen (die Camphoronsäure destilliert im Vakuum gegen 200° fast unzersetzt) nahm Bredt an, dass die drei Carboxylgruppen an verschiedenen Kohlenstoffatomen gebunden seien. Die Bildung der Isobuttersäure beim Schmelzen der Camphoronsäure mit Kalihydrat führte damals zu der weiteren Annahme, dass eine Isopropylgruppe als solche vorhanden sein müsse; damit blieben dann nur noch folgende beide Formeln für die Camphoronsäure übrig, die diesen Anschauungen entsprechen:



und

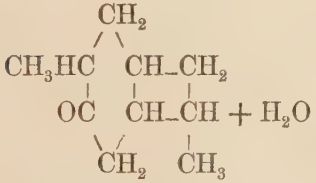
Demnach wäre also die Camphoronsäure als eine durch Isopropyl substituierte Tricarballylsäure aufzufassen. Die erste dieser beiden Formeln schien die wahrscheinlichere zu sein, indem dieselbe sich von der von Bredt aufgestellten Campherformel in folgender Weise ableiten liess.



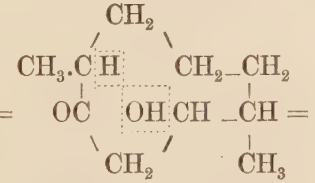
Für die zweite Bredt'sche Camphoronsäureformel

entscheidet sich Hess[1]) in seiner Arbeit über diese Säure. Er weist unter anderem Reyher gegenüber, welcher die Camphoronsäure nicht scharf titrieren konnte, darauf hin, dass diese Säure, wenn man Phenolphtalein als Indikator benutzt, hinreichend scharf als Tricarbonsäure zur Geltung kommt. Ferner stellt er fest, dass Hydroxylamin und Jodwasserstoff auf Camphoronsäure nicht einwirken, dass man also auch keine CO-, oder CH_2.OH-gruppe in ihr annehmen dürfe.

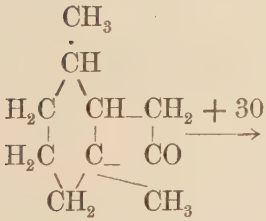
Zu derselben Formel gelangt auch Collie, der sich die Entstehung derselben aus der von ihm aufgestellten Campherformel in folgender Weise verlaufen denkt.

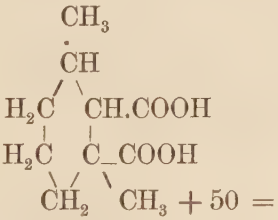


Campher.

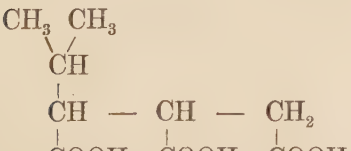


Hypothet. Zwischenprodukt.





Camphersäure.



Camphoronsäure.

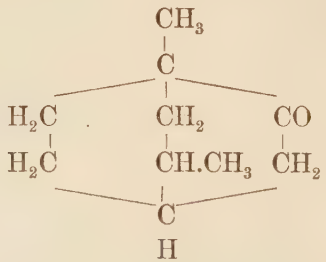
---

1) Inaugural-Dissertation, Leipzig 1892.

Diese zweite Bredt'sche Camphoronsäureformel ist aber deshalb sehr unwahrscheinlich, weil Auwer's[1]) gezeigt hat, wie wenig die von Köbner und von v. Meyenburg[2]) synthetisch dargestellte α-Isopropyltricarballylsäure, welche mit dieser Formel identisch sein müsste, in ihren Eigenschaften mit der Camphoronsäure übereinstimmt.

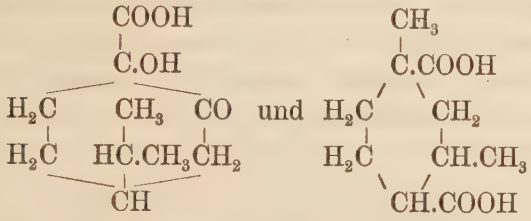
In einer neueren Arbeit über die Camphoronsäure giebt auch Kachler[3]) die Möglichkeit zu, dass dieselbe eine dreibasische Säure sei, wenn er auch den Umstand, dass sie in der Kälte mit kohlensauren Alkalien nur zweibasische Salze bildet (eine Annahme, die übrigens unrichtig ist), als gegen diese Auffassung sprechend bezeichnet.

Bouveault[4]) gelangt in seiner Arbeit über die Constitution des Camphers zu folgender Ansicht über die Struktur der Oxydationsprodukte dieses Körpers. Er geht von einer neuen Campherformel aus, in der er sich die Parabindung der Bredt'schen Campherformel nicht unmittelbar geschlossen, sondern durch die Isopropylgruppe vermittelt denkt. Auf diese Weise erhält er einen doppelten Hexamethylenring von folgender Gestalt:

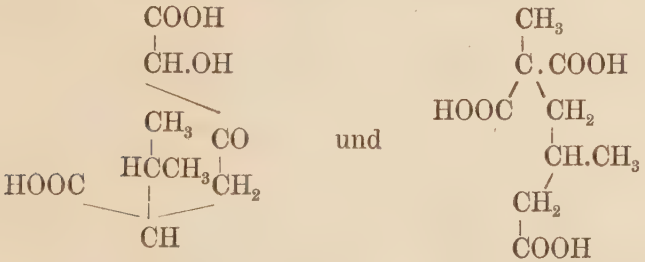


1) Berl. Ber. 24a, 311.
2) Berl. Ber. 24, 2899.
3) Wiener Monatshefte 6, 194.
4) Bull. Soc. ch. 1892 p. 534.

Von dieser Campherformel leitet er dann zwei Formeln für die Camphersäure, das erste Oxydationsprodukt des Camphers, ab.



Die erste Formel ist von Friedel aufgestellt; die zweite bevorzugt Bouveault. Diese beiden Formeln führen dann zu zwei ihnen entsprechenden Anschauungen der Camphoronsäure:



Auf welche von diesen beiden Arten der Ring des Camphersäuremoleküls sich spaltet, darüber glaubt Bouveault nicht eher entscheiden zu können, bevor nicht die Struktur der Camphoronsäure auf direktem Wege festgestellt sei.

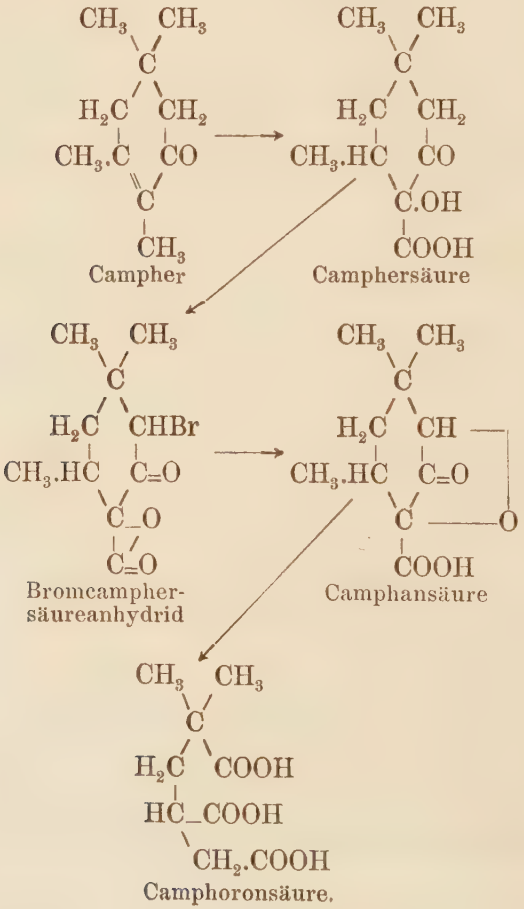
Gillet[1]) ist mit Friedel der Ansicht, dass die Eigenschaften der Camphersäure nicht mit denen einer zweibasischen Säure übereinstimmen. Er stellt daher eine neue Campherformel auf, welche sich auf ein Tetramethyltetrahydrobenzol zurückführen lässt, und

---

1) Constitution du Campher et ses dérivés. Bruxelles 1894.

den Thatsachen besser entsprechen soll, wie die bisherigen Formeln.

Von dieser gelangt er dann zu einer neuen Camphersäureformel, welche sich von der von Friedel aufgestellten nur durch die Anordnung der Seitenketten unterscheidet, aus der er dann die Formel der Camphansäure und der Camphoronsäure in folgender Weise ableitet.



Gillet betrachtet also den Campher als eine ungesättigte Verbindung, die Camphersäure als eine einbasische, zweiatomige Ketonsäure, das Bromcampher-säureanhydrid als ein α-Lacton, die Camphansäure als eine Ketonsäure mit äthylenoxydartiger Sauerstoffbindung; Annahmen, von denen keine einzige mit den experimentellen Thatsachen im Einklang steht.

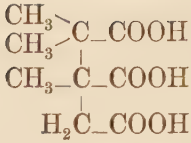
In neuster Zeit ist nun von Bredt[1]) und Helle[2]) die Zersetzung der Camphoronsäure bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck näher untersucht worden. Entgegen den Angaben von Kachler und Spitzer[3]), dass die Camphoronsäure unzersetzt destillire, hat Bredt gefunden, dass dieselbe bei langsamer Destillation sich fast vollständig zersetzt und zwar in:

1) Trimethylbernsteinsäure,
2) Isobuttersäure,
3) Kohlensäure,
4) Wasser,
5) Kohle,
6) Geringe Mengen Phoron-ähnlicher Substanzen.

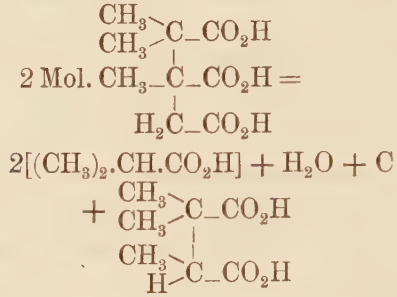
Die Entstehung der Trimethylbernsteinsäure, die wie später gezeigt wurde, sich auch unter den Oxydationsprodukten des Camphers[4]) und der Camphersäure[5]) befindet, hat nun Bredt veranlasst, die Camphoronsäure nicht mehr, wie ehedem als Isopropyltricarballylsäure aufzufassen, sondern als eine Trimethyltricarballylsäure von folgender Struktur:

---

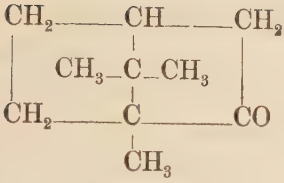
1) Berl. Ber. 18, 2990, Ber. Ber. 26, 3049.
2) Inaugural-Dissertation, Bonn 1893.
3) Wiener Monatshefte 6, 1863 und Ann. Chem. Pharm. 159, 288.
4) Berl. Ber. 27, 2093.
5) Berl. Ber. 26, 2337.



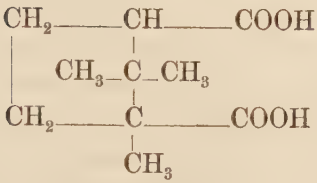
Er nimmt an, dass die Zersetzung hauptsächlich nach folgender Gleichung verlaufe:



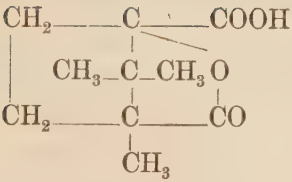
Da nun Camphoronsäure, Camphansäure, Campher-säure und Campher, wie schon mehrfach erwähnt ist, in engem genetischem Zusammenhang stehen, so hält Bredt es für wahrscheinlich, dass in allen diesen Körpern dieselbe Atomgruppirung, wie in der Camphoronsäure bez. der Trimethylbernsteinsäure vorhanden ist. Auf diese Weise gelangt er zu einer neuen Campherformel, die sich von der älteren Bredt'schen Formel dadurch unterscheidet, dass zwei in Parastellung befindliche Kohlenstoffatome nicht unmittelbar, sondern durch Vermittlung von Isopropyl miteinander verbunden sind. Für die genetischen Beziehungen von Campher, Camphersäure, Camphansäure und Camphoronsäure giebt Bredt eine Erklärung durch folgende Constitutionsformeln:



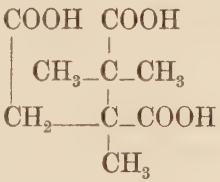
Campher.



Camphersäure.



Camphansäure.



Camphoronsäure.

Diese Erklärungsweise genügt den bisher bekannten Eigenschaften des Camphers und seiner Derivate am besten und ungezwungensten, während alle vorher aufgestellten Strukturformeln mehr oder weniger unter dem Mangel litten, nur einige Reaktionen zu berücksichtigen, andere dagegen ganz unerklärt zu lassen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war in erster Linie das Verhalten der Camphoronsäure gegen Brom näher zu bestimmen. Kachler[1]) hat schon gezeigt, dass bei Einwirkung von Brom auf die Camphoronsäure zwei isomere Oxycamphoronsäuren entstehen, dass dagegen Brom auf Camphoronsäureanhydrid nicht, oder doch nur sehr schwer einwirkt. Da Kachler

1) Ann. Chem. u. Pharm. 159, 296 und Wiener Monatshefte 9, 708.

auf diese Weise nicht zu einer bromsubstituirten Säure gelangen konnte, und da ferner Herr Dr. Bredt schon vor längerer Zeit gefunden hat, dass sich das Chlorid der Camphersäure leichter bromiren lässt, als die freie Säure oder ihr Anhydrid, so habe ich auf Veranlassung des letzteren versucht, das Monochlorid der Camphoronsäure zu bromiren. Bei der Darstellung dieses Monochlorids zeigte es sich, dass bei der Einwirkung von PCl_5 auf Camphoronsäureanhydrid zwei isomere Chloride entstehen, die ich in der ersten Hälfte meiner Arbeit beschreiben werde. In diesem Teile wird dann noch über die Einwirkung von Methylalkohol auf diese Chloride berichtet werden und zum Vergleich mit den so erhaltenen Körpern auch über die mittelst Alkohol und Salzsäure dargestellten Methylester der Camphoronsäure. Im Anschluss hieran soll das Anilid, welches aus den Chloriden durch Umsetzung mit Anilin entsteht, Erwähnung finden.

In der zweiten Hälfte wird dann über die Bromirung der Chloride und die aus den bromirten Chloriden dargestellten Derivate, nämlich bromirte Anhydridsäure, bromirte Methylester, Oxysäuren und Ester der α-Oxysäure berichtet werden.

Die Arbeit zerfällt in folgende Teile:

I. Darstellung der Camphoronsäure.
II. Anhydrocamphoronsäure.
III. Anhydrocamphoronsäure-Monochloride.
    1) α-Anhydrocamphoronsäurechlorid.
    2) β-Anhydrocamphoronsäurechlorid.
IV. Methylester der Camphoronsäure.
    1) Camphoronsäure-Trimethylester.
    2) Camphoronsäure-Dimethylester.
    3) Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester.

a) α-Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester.
b) β-Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester.
4) Saurer Camphoronsäure-Monomethylester.

V. Einwirkung von Methylalkohol auf die Chloride der Anhydrocamphoronsäure.
1) Einwirkung von Methylalkohol auf das α-Chlorid.
2) Einwirkung von Methylalkohol auf das β-Chlorid.

VI. Anhydrocamphoronsäure-Anilid.
1) Einwirkung von Anilin auf das α-Anhydrocamphoronsäurechlorid.
2) Einwirkung von Anilin auf das β-Anhydrocamphoronsäurechlorid.

VII. Brom-Anhydrocamphoronsäurechlorid.
1) In Äther schwer lösliches bromirtes Chlorid.
2) In Äther leicht lösliches bromirtes Chlorid.

VIII. Brom-Anhydrocamphoronsäure.

IX. Brom-Anydrocamphoronsäure-Monomethylester.
1) α-Monomethylester der Brom-Anhydrocamphoronsäure.
2) β-Monomethylester der Brom-Anhydrocamphoronsäure.

X. α-Oxycamphoronsäure (Camphoransäure).

XI. Methylester der α-Oxycamphoronsäure (Camphoransäure).
1) Dimethylester der α-Oxycamphoronsäure (Camphoransäure).
2) Monomethylester der α-Oxycamphoronsäure (Camphoransäure).

XII. β-Oxycamphoronsäure (Oxycamphoronsäure).

I. Darstellung der Camphoronsäure.

$$C_6H_{11}-\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$$

Die Camphoronsäure wurde nach dem von Kachler[1]) angegebenen Verfahren mit einigen Abänderungen dargestellt.

1 kg Campher wurde mit 5 kg Salpetersäure vom sp. G. 1,4 etwa 4 Wochen Tag und Nacht auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem die Salpetersäure erkaltet und von der sich abscheidenden Camphersäure abfiltrirt war, krystallisirte manchmal nach einiger Zeit noch Dinitrocapronsäure aus, die bei 215° schmilzt und beim Umkrystallisiren aus Wasser glänzende Blättchen bildet. Diese Säure wurde auch von Kullhem[2]) und von Kachler[3]) bei der Oxydation des Camphers erhalten und ist von letzterem näher beschrieben worden. Aus 1000 gr Campher entstanden ungefähr 500 gr rohe Camphersäure. Die von der Camphersäure abfiltrirte Salpetersäure wurde dann auf dem Wasserbade eingedampft bis alle Salpetersäure entfernt war, und der Rückstand in viel Wasser aufgenommen. Nachdem die wässerige Lösung mit kohlensaurem Barium neutralisirt war, wurde von dem überschüssigen Bariumcarbonat und einem in geringer Menge sich ausscheidenden unlöslichen Bariumsalz (wahrscheinlich

---

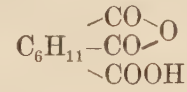
1) Ann. Chem. Pharm. 159. 281, Sitzungsb. d. k. Acad. der Wissenschaften, Wien II. Abt. Juli-Heft 1871 und Juli-Heft 1877 und Ann. Chem. Pharm. 191, 147.

2) Ann. Chem. Pharm. 163, 231.

3) Ann. Chem. Pharm. 191, 144 u. Sitzungsb. d. k. Acad. d. Wissenschaften, Wien, II. Abt. Juli-Heft 1877.

saures Camphersaures Barium, vergl. Erdmann[1]) abfiltrirt. Darauf wurde aus der heissen Lösung das neutrale camphoronsaure Barium mit heiss gesättigter Barythydratlösung ausgefällt. Aus 1000 gr Campher wurden so ungefähr 450 gr rohes camphoronsaures Barium erhalten. Das gut mit heissem Wasser ausgewaschene Bariumsalz wurde getrocknet und mit konzentrirter Salpetersäure zersetzt. Das salpetersaure Baryum ist in kalter konzentrirter Salpetersäure fast unlöslich, während die Camphoronsäure gelöst bleibt und erst nach einiger Zeit zum Teil auskrystallisirt. Diese krystallisirte Säure wurde auf dem Wasserbade wiederholt mit Wasser eingedampft, um die Salpetersäure vollständig zu entfernen, und dann aus wenig Wasser umkrystallisirt. Es wurden so aus 1 kg Campher etwa 100 gr reine, aus Wasser krystallisirte Camphoronsäure erhalten. Die in der Salpetersäure und im Wasser gelöst gebliebene Camphoronsäure wurde zur nochmaligen Reinigung wieder in das Bariumsalz verwandelt und, wie vorher beschrieben, weiter behandelt.

II. Anhydrocamphoronsäure.



Wie Kachler[2]) gezeigt hat, entsteht beim Erhitzen der Camphoronsäure das Halbanhydrid dieser Säure. Dasselbe Halbanhydrid hat er auch neben dem Ganzanhydrid bei der Einwirkung von Acetylchlorid

1) Erdmann, Organ. Präparate S. 242, 1894.
2) Ann. 159, 289 u. Wiener Monatshefte 6, 187.

auf die Camphoronsäure erhalten. In Äther ist das Ganzanhydrid fast unlöslich, während das Halbanhydrid leicht löslich ist und beim Verdunsten des Äthers von Kachler in gut ausgebildeten Krystallen erhalten wurde, die auf seine Veranlassung hin von Zepharovich[1]) gemessen sind.

Zur Darstellung der Anhydro-Camphoronsäure wurde die lufttrockene gepulverte Camphoronsäure in absolutem Äther suspendirt und mit einem geringen Überschuss von Acetylchlorid so lange am Rückflusskühler gekocht, bis alle Säure in Lösung gegangen war. Aus der filtrirten Lösung krystallisirte auf langsamem Zusatz von Ligroin die Anhydrocamphoronsäure in schönen Krystallen aus, die bei 135—136° schmelzen und die von Herrn Dr. Fock gemessen wurden. Derselbe teilt darüber folgendes mit: „Krystallsystem: rhombisch, sphenoidisch, hemiedrisch.

$$a : b : c = 0{,}96887 : 1 : 0{,}80866.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\}\ \infty\bar{P}\infty, \quad b = \{010\}\ \infty\breve{P}\infty, \quad o = \kappa\,\{111\} + \frac{P}{2},$$

$$q = \{011\}\ \breve{P}\infty \text{ und } r = \{101\}\ \bar{P}\infty.$$

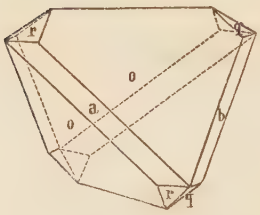


Fig. 1.

Die farblosen, etwas trüben Krystalle sind bis zu 5 mm gross und zeigen ohne Ausnahme eine mehr oder minder verzerrte Ausbildung, so dass es nicht leicht wird, sich an ihnen zu orientiren. Im Allgemeinen herrschen wohl die Flächen des Sphenoids vor (s. Fig. 1), gar häufig tritt aber eines der Domen in gleicher Ausdehnung auf. Mehr untergeordnet er-

1) Wiener Monatshefte 6, 187 u. 188 u. v. Zepharovich, Sitzungsb. d. k. Acad. Wien 1881 Bd. 83, 545.

scheinen dagegen regelmässig die beiden Pinakoide. Das Gegensphenoid $\kappa\{1\bar{1}1\}$ konnte an keinem Individuum aufgefunden werden.

	Beobachtet	Berechnet
$0:0=(111):(1\bar{1}\bar{1})$	$114^0\ 2'$	—
$0:0=(111):(\bar{1}1\bar{1})$	$116^020'$	—
$0:0=(111):(\bar{1}\bar{1}1)$	$98^037'$	$98^034^1/_2'$
$q:b=(011):(010)$	$51^0\ 3'$	$51^0\ 2'$
$r:a=(101):(100)$	$50^020'$	$50^0\ 9'$
$r:q=(101):(011)$	$53^032'$	$53^021'$
$0:r=(111):(101)$	$32^0\ 0'$	$31^050'$
$0:q=(111):(011)$	$33^0\ 2'$	$32^059'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Brachypinakoid b.

Erste Mittellinie = Axe c.

2E (in Luft) = circa 76^0.

2E (in Glas) = $37^030'$.

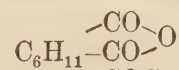
(Fuess-Adam'scher Apparat.)

Dispersion $\rho<\upsilon$, aber so schwach, dass sie nur schwer zu bestimmen ist.

Doppelbrechung positiv".

Beim Abdestilliren des Ligroins und des Äthers bleibt ein beträchtlicher Rückstand, der, wie später gezeigt werden wird, mit Phosphorpentachlorid dieselben Produkte liefert, wie die krystallisirte Anhydrocamphoronsäure.

III. Anhydrocamphoronsäure-Mono-Chloride.



$C_6H_{11}-CO-CO-O-COCl$

Kachler[1]) hat bei der Einwirkung von PCl_5

1) Wiener Monatshefte 6, 192—194.

auf Camphoronsäure und auf Anhydrocamphoronsäure ein Monochlorid erhalten, das in Äther schwer löslich ist und bei 131° schmilzt.

Bei der Wiederholung dieses Versuches wurde in folgender Weise verfahren:

Die Anhydrocamphoronsäure wurde mit einem geringen Überschuss der molekularen Menge PCl_5 versetzt und vorsichtig bis zur vollständigen Lösung in dem gebildeten $POCl_3$ erwärmt. Nachdem sodann das $POCl_3$ im Vakuum abdestillirt war, wurde das Reaktionsprodukt im Vakuum destillirt. Häufig trat hierbei unter starkem Schäumen Zersetzung ein, die wahrscheinlich durch Anwesenheit von Phosphorsäure veranlasst wird.

In diesem Falle wurde das Produkt mit absolutem Äther ausgezogen, und die ätherische Lösung von den phosphorhaltigen Rückständen abfiltrirt. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde dann das im Äther gelöst gewesene Chlorid destillirt. Wenn nötig, muss diese Operation wiederholt werden. Das Chlorid geht bei einer Badtemperatur von 171° grösstenteils bei 159—160° über. Das Destillat ist zuerst flüssig und erstarrt allmählig und zwar die letzten Fraktionen leichter, als die ersten. Zwei Chlorbestimmungen nach Carius ergaben auf die Formel $C_9H_{11}O_4Cl$ stimmende Resultate.

I. 0,4262 gr Chlorid gaben 0,2825 gr AgCl.

II. 0,3935 gr Chlorid gaben 0,2680 gr AgCl.

Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_{11}O_4Cl$	I	II
Cl = 16,24	16,39	16,80.

Das so erhaltene Produkt ist jedoch kein einheitlicher Körper; es besteht vielmehr aus zwei isomeren Chloriden, von denen das eine, welches ich der Kürze halber mit α-Chlorid bezeichnen will, mit dem von Kachler gefundenen Chloride identisch ist, während das β-Chlorid bisher noch nicht beschrieben wurde.

1. α-Anhydrocamphoronsäure-Chlorid.

Das α-Chlorid stellt man am besten nach der Methode von Kachler dar, indem man das mit PCl_5 erhaltene Reaktionsgemisch erkalten lässt. Es krystallisirt dann in dünnen glänzenden Blättchen aus der Phosphoroxychloridlösung aus, die mit Äther ausgewaschen und aus heissem Benzol umkrystallisirt wurden. Man erhält auf diese Weise 10—12 gr Chlorid aus 35 gr Anhydrid. Dieses Chlorid schmilzt bei 131—132°. Es geht bei der Destillation im Vakuum grösstenteils in das gleich zu beschreibende β-Chlorid über; dabei zeigte das Thermometer 164—165° an bei einem Druck von 13 mm und bei 176° Badtemperatur.

Bei der Chlorbestimmung gab das α-Chlorid für die Formel $C_9H_{11}O_4Cl$ stimmende Resultate.

I. 0,4040 gr α-Chlorid gaben 0,2602 gr AgCl.

II. 0,1985 gr gaben 0,1275 gr AgCl.

Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_{11}O_4Cl$	I	II
$Cl = 16,24$	15,93	15,94.

2. β-Anhydrocamphoronsäure-Chlorid.

In der von dem α-Chlorid abfiltrirten Phosphoroxychloridlösung befindet sich neben geringen Mengen α-Chlorid, das in der Hauptmenge entstandene isomere β-Chlorid. Nachdem das $POCl_3$ entfernt ist, wird das-

selbe im Vakuum destillirt. Von dem hauptsächlich in den letzten Fraktionen enthaltenen α-Chlorid wird es in der Weise getrennt, dass das destillirte Chlorid mit etwa dem gleichen Volumen Benzol versetzt wird und in der Kälte stehen bleibt; hierbei scheidet sich das α-Chlorid in Nadeln ab. Das β-Chlorid ist in Äther und Benzol leicht löslich. Aus einer ätherischen Lösung, die nicht zu verdünnt sein darf, kann es in grossen Krystallen erhalten werden, wenn man in der Kälte vorsichtig Ligroin zusetzt. Diese Krystalle schmelzen bei 38—39° und sind von Herrn Dr. Fock gemessen worden.

Derselbe hatte die Güte, folgendes mitzuteilen:

„Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}3839 : 1 : 0{,}2801.$$

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\}\, \breve{P}\infty,\ m = \{110\}\, P \text{ und } r = \{101\}\, P\infty.$$

Fig. 2.

Die farblosen, trüben und zerfliesslichen Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalaxe und bis zu 4 mm dick und 10 mm lang (Fig. 2). Von den Flächen der Prismenzone herrscht gewöhnlich das Pinakoid b vor, bisweilen tritt dasselbe gegenüber dem Prisma zurück.

An Endformen konnte einzig ein Makrodoma bestimmt werden und zwar nur angenähert. Sämtliche Flächen sind matt und trübe und besonders die Endflächen, welche sich überdies noch durch eine gewisse Rundung auszeichnen.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$42^0\ 0'$	—
$r : r = (101) : (\bar{1}01)$	$72^0 14'$	—
$r : m = (101) : (110)$	circa 56^0	$56^0\ 37'$.

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach dem Brachypinakoid b.

Ebene der optischen Axen = Basis.

Erste Mittellinie = Axe a.

2E (in Luft) = circa 75°.

2E (in Glas) = 38° 30′.

(Fuess-Adam'scher Apparat.)

Dispersion $\rho < \upsilon$, aber so gering, dass sie kaum zu erkennen.

Doppelbrechung positiv."

Das β-Chlorid siedet unter 10 mm Druck bei 151°. Die Chlorbestimmung ergab, dass es dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das α-Chlorid.

I. 0,3101 gr β-Chlorid gaben 0,1955 gr AgCl.

II. 0,3673 gr gaben 0,2411 gr AgCl.

Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_{11}O_4Cl$	I	II
Cl = 16,24	15,61	16,23.

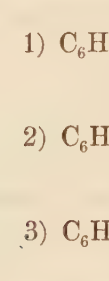
Die beiden isomeren Chloride entstehen stets neben einander sowohl aus der beim Zusatz von Ligroin auskrystallisirten Anhydrocamphoronsäure als auch aus dem bei der vorher beschriebenen Darstellungsweise in Lösung gebliebenen und durch Abdestilliren des Äthers und Ligroins gewonnenen Körper.

IV. Methylester der Camphoronsäure.

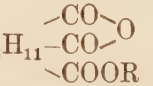
Da, wie ich später auseinandersetzen werde, bei der Einwirkung von Methylalkohol auf die Chloride der Camphoronsäure Methylester dieser Säure entstehen, so habe ich zum Vergleich mit den so erhaltenen Körpern die Methylester der Camphoronsäure nach

dem gewöhnlichen Verfahren mit Alkohol und Salzsäure dargestellt. Es wurden auf diese Weise verschiedene Methylester erhalten, die den bekannten Äthylestern vollständig entsprechen.

Wie von der Camphoronsäure als dreibasischer Säure zu erwarten ist, bildet dieselbe 3 Reihen von Estern, die folgenden Formeln entsprechen:



Ausserdem kann man von der dritten Formel noch einen Anhydrocamphoronsäureester sich abgeleitet denken von der Formel



Die diesen Formeln entsprechenden Äthylester der Camphoronsäure sind sämtlich dargestellt worden; so der Triäthylester zuerst von Bredt[1]), der denselben sowohl aus dem dreibasischen Silbersalz der Camphoronsäure und Jodäthyl, als auch durch Alkohol und Salzsäure aus der freien Säure erhalten hat. Der Diäthylester wurde zuerst von Kissling[2]) dargestellt, während der Monoäthylanhydrocamphoronsäureester schon Kachler[3]) bekannt war. Der saure Monoäthyl-

1) Ann. Chem. Pharm. 226, 256—258.

2) Kissling, Inaug.-Dissert. Würzburg 1878.

3) Kachler, Ann. Chem. Pharm. 159, 293 und Sitzungsber. d. k. Acad. der Wissenschaften, Wien, Juli-Heft 1871.

ester ist zuerst von Helle[1]) beschrieben worden. Hjelt[2]) hat dann gezeigt, dass der Monoäthylester der Anhydrocamphoronsäure in zwei isomeren Modifikationen bei der Destillation des Diäthylesters entsteht. Diese Thatsache ist von A. Hess[3]), der ebenfalls über diese Ester gearbeitet hat, bestätigt worden. Auch bei den Methylestern entstehen die beiden entsprechenden isomeren Modifikationen in derselben Weise neben einander. Sie bieten den Vorteil, sich leichter von einander trennen zu lassen, wie die entsprechenden Äthylverbindungen.

Es wurden erhalten:

1) ein Trimethylester der Camphoronsäure,
2) ein Dimethylester „ „
3) ein Monomethylester „ „
4) zwei isomere Monomethylester der Anhydrocamphoronsäure.

Das Verfahren bei der Darstellung dieser Ester war folgendes:

Es wurden 112 gr camphoronsaures Barium in Methylalkohol suspendiert und dann in das Gemenge bis zur Sättigung trockene Salzsäure eingeleitet. Nach einigen Tagen wurde der Methylalkohol vollständig abgedunstet und der Rückstand in Äther aufgenommen. Zur Entfernung des sauren Methylesters wurde sodann mit einer wässerigen Sodalösung ausgeschüttelt. In der ätherischen Lösung bleibt dann nur der neutrale Trimethylester zurück, während sich der saure Dimethylester in der Sodalösung befindet.

---

1) Helle, Inaug.-Dissert. Bonn 1893.
2) Hjelt, Berl. Ber. 13, 796.
3) A. Hess, Inaug.-Dissert., Leipzig 1892.

1) Camphoronsäure-Trimethylester.

$$C_6H_{11}-\begin{cases}COOCH_3\\COOCH_3\\COOCH_3\end{cases}$$

Die ätherische Lösung des Trimethylesters wurde mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und dann der Äther abdestillirt. Der zurückbleibende dickflüssige Ester siedet bei 155° (Bad 167°) unter 12 mm Druck. Die Ausbeute betrug 14 gr Trimethylester aus 112 gr Bariumsalz. Die Verbrennung des Trimethylesters ergab folgende Zahlen:

I. 0,3841 gr Substanz gaben 0,2705 gr H_2O und 0,7805 gr CO_2.

II. 0,2063 gr Substanz gaben 0,1418 gr H_2O und 0,4185 gr CO_2.

Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_{11}O_6(CH_3)_3$	I	II
C = 55,38	55,42	55,32
H = 7,69	7,82	7,63.

2) Camphoronsäure-Dimethylester.

$$C_6H_{11}-\begin{cases}COOCH_3\\COOCH_3\\COOH\end{cases}$$

In der Sodalösung befindet sich der in der Hauptmenge entstandene Dimethylester als Natriumsalz. Dasselbe wurde mit Salzsäure zersetzt und die wässerige Lösung der Säure mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung des sauren Esters wurde mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt der Dimethylester als ein dicker Syrup. Nachdem derselbe durch längeres Stehen im Vakuum vollständig vom Äther befreit war, lieferte er bei der Verbrennung folgendes Ergebnis:

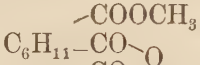
I. 0,2349 gr Substanz gaben 0,1524 gr H_2O und 0,4629 gr CO_2.

II. 0,2412 gr Substanz gaben 0,1576 gr H_2O und 0,4757 gr CO_2.

Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_{12}O_6(CH_3)_2$	I	II
C = 53,65	53,75	53,79
H = 7,32	7,21	7,26.

Dieser Dimethylester entsteht auch aus dem α-Anhydrocamphoronsäuremonochlorid durch Einwirkung von Methylalkohol (vergl. unter V).

3) Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester.



Destilliert man den oben beschriebenen Dimethylester bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum, so besteht das Destillat aus zwei isomeren Monomethylanhydridestern, die durch Alkoholabspaltung aus dem Dimethylester entstanden sind. Die so erhaltenen isomeren Ester will ich im Folgenden als α- und β-Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester unterscheiden.

a) α-Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester.

Der α-Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester ist in Äther schwer löslich und kann daher von dem in Äther sehr leicht löslichen β-Ester unschwer durch Auswaschen mit Äther getrennt werden. Aus viel warmem Methylalkohol krystallisiert er in gut ausgebildeten Krystallen, die bei 138° schmelzen und von Herrn Dr. Fock gemessen wurden.

Derselbe hatte die Güte, folgendes mitzuteilen:

„Krystallsystem: rhombisch.

a:b:c=0,68301:1:0,44732.

Beobachtetete Formen:

b={010}∞$\breve{P}$∞, m={110}∞P und q={011}$\breve{P}$∞.

Die farblosen Krystalle sind lang prismatisch nach der Vertikalaxe und bis zu 3 mm dick bezw. breit und bis zu 12 mm lang (s. Fig. 3). Von den Flächen der Prismenzone herrscht das Brachypinakoid b regelmässig vor, und zwar bisweilen in einem Grade, dass die Individuen ein mehr tafelförmiges Aussehen erhalten. Die Krystalle sind fast ohne Ausnahme inwendig hohl und zeigen zum Teil ein stangeliges Gefüge; trotzdem geben die Flächen vorzügliche Spiegelbilder.

Fig. 3.

	Beobachtet	Berechnet
m:m=(110):(1$\bar{1}$0)	68°40′	—
q :q =(011):(0$\bar{1}$1)	48°12′	—
q :m=(011):(110)	76°40′	76°41′

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach dem Brachypinakoid b.

Ebene der optischen Axen = Makropinakoid.

Erste Mittellinie = Axe b.

2 E (in Luft) etwa 120°, die Axen erscheinen im Polarisationsinstrument ganz am Rande des Gesichtsfeldes.

2 E (in Glas)=63½° (Fuess-Adam'scher Apparat.

Dispersion ρ<υ, aber sehr gering.

Doppelbrechung negativ."

Dieser Ester siedet bei 166—167° unter 12 mm Druck (Bad 176—177°), ohne sich zu zersetzen oder umzulagern.

Die Verbrennung dieses Esters ergab folgende Zahlen:

I. 0,2916 gr Substanz gaben 0,1710 gr H_2O und 0,6016 gr CO_2.

II. 0,331 gr Substanz gaben 0,1996 gr H_2O und 0,6824 gr CO_2.

Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_{11}O_5(CH_3)$	I	II
C = 56,07	56,23	56,22
H = 6,54	6,51	6,70.

b) β-Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester.

Der in Äther leicht lösliche β-Ester kann aus Methylalkohol in grossen Krystallen erhalten werden, wenn man die konzentrierte Lösung stark abkühlt. Diese Krystalle schmelzen bei ungefähr 45° und sind von Herrn Dr. F o c k gemessen worden.

Derselbe hatte die Güte, folgendes mitzuteilen:

„Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}7642 : 1 : 0{,}4331.$$

Beobachtete Formen:

$a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P$,
$n = \{120\}\infty\breve{P}2$, $l = \{140\}\infty\breve{P}4$ und $q = \{011\}\breve{P}\infty$.

Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalaxe und bis zu 10 mm lang und 4 mm dick (s. Fig. 4). Von den Formen der Prismenzone herrscht das primäre Prisma meistens vor, nicht selten zeigt aber das Prisma n mit doppelter Brachyaxe die gleiche Ausdehnung. Die Pinakoide a und b, sowie das Prisma 1 treten dagegen

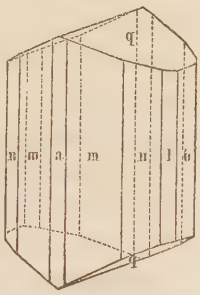


Fig. 4.

stets untergeordnet auf, oder fehlen auch wohl ganz. Als Endflächen wurden einzig diejenigen des primären Domas beobachtet. Die Krystalle scheinen etwas zerfliesslich zu sein, die Flächen sind ohne Ausnahme matt und trübe und geben verwaschene Bilder.

	Beobachtet	Berechnet
$m:m=(110):(1\bar{1}0)$	$=75^0 8'$	—
$q:q=(011):(0\bar{1}1)$	$=46^0 50'$	—
$m:n=(110):(120)$	$=19^0 17'$	$19^0 24^1/_2'$
$n:l=(120):(140)$	$=15^0 10'$	$15^0 1'$
$q:m=(011):(110)$	$=76^0 3'$	$75^0 59'$
$q:n=(011):(120)$	$=70^0 40'$	$70^0 32'$.

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Makropinakoid.

Erste Mittellinie = Axe b.

2 E (in Luft) = circa 33°.

2 E (in Glas) = 16°20′ für Na-licht (Fuess-Adam'scher Apparat).

Dispersion $\rho < \upsilon$.

Doppelbrechung negativ."

Der β-Ester siedet bei 156° unter 10 mm Druck (Bad ungefähr 168°).

Bei der Verbrennung lieferte der β-Ester folgende Zahlen:

I. 0,2608 gr Substanz gaben 0,1594 gr H_2O und 0,5368 gr CO_2.

II. 0,2993 gr Substanz gaben 0,1768 gr H_2O und 0,6119 gr CO_2.

Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_{11}O_5(CH_3)$	I	II
C = 56,07	56,13	55,75
H = 6,54	6,79	6,56.

Denselben Ester erhält man auch, wie später auseinandergesetzt werden wird, aus dem β-Anhydro-

camphoronsäure-Monochlorid durch Einwirkung von Methylalkohol.

4. Saurer Camphoronsäure-Monomethylester.

$$C_6H_{11}\begin{cases}\text{COOCH}_3\\ \text{COOH}\\ \text{COOH}\end{cases}$$

Der β-Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester geht schon beim Stehen mit Wasser in der Kälte in den sauren Monomethylester der Camphoronsäure über, der in Nadeln krystallisiert. Er schmilzt bei 125—126°. Eine Elementaranalyse dieses Körpers hatte folgendes Ergebnis:

I. 0,2040 gr Substanz gaben 0,1325 gr H_2O und 0,3867 gr CO_2.

II. 0,2588 gr Substanz gaben 0,1660 gr H_2O und 0,4920 gr CO_2.

Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_{13}O_6(CH_3)$	I	II
C = 51,72	51,69	51,84
H = 6,87	7.21	7,15.

Dagegen ist es mir bis jetzt nicht gelungen, aus dem α-Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester durch Aufspaltung der Anhydridbindung den sauren Monomethylester darzustellen. Denn in der Kälte wirkt Wasser nicht ein, und beim Kochen mit Wasser wird der Ester teilweise zu Camphoronsäure verseift. Reibt man nach dem Erkalten die Gefässwand mit einem Glasstab, so scheidet sich ein weisser, pulveriger Körper ab, der jedoch in Soda nicht leicht löslich ist. Dieser Körper entsteht in so geringer Menge, dass er nicht näher untersucht ist. Auch durch konzentrierte Salzsäure konnte aus dem α-Anhydridester kein saurer Ester erhalten werden.

V. Einwirkung von Methylalkohol auf die Chloride der Anhydrocamphoronsäure.

1) Einwirkung von Methylalkohol auf das α-Chlorid.

Wenn man das bei 131° schmelzende Chlorid der Anhydrocamphoronsäure mit Methylalkohol versetzt, so erhält man keinen Monomethylester der Anhydrocamphoronsäure, wie zu erwarten wäre; das Chlorid löst sich im Methylalkohol, ohne dass sich beim Abkühlen ein fester Körper abscheidet; auch beim Abdunsten des Methylalkohols wird der Rückstand nicht krystallinisch, sondern es bleibt eine dickflüssige farblose Masse zurück, die auch durch starkes Abkühlen nicht fest wird und sich durch ihr Verhalten bei der Destillation identisch mit dem Dimethylester der Camphoronsäure gezeigt hat. Die Reaktion verläuft nach folgeuder Gleichung:

$$C_6H_{11}\begin{cases}\text{COCl}\\ \text{CO}\\ \text{CO}\end{cases}\!\!>O + 2CH_3.OH =$$

$$C_6H_{11}\begin{cases}\text{COOCH}_3\\ \text{COOCH}_3\\ \text{COOH}\end{cases} + HCl.$$

Ebenso verläuft die Reaktion, wenn man die für das Monochlorid berechnete Menge Natrium in Methylalkohol einträgt und dann das α-Chlorid zufügt; trotzdem in diesem Falle keine freie Salzsäure auftreten kann, so wird auch unter diesen Bedingungen der Dimethylester gebildet, wie aus folgender Elementaranalyse hervorgeht:

0,3804 gr Substanz lieferten 0,2518 gr H_2O und 0,7455 gr CO_2.

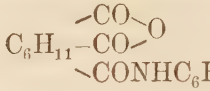
Berechnet für $C_6H_{13}O_6(CH_3)$	Gefunden
C = 53,65	53,45
H = 7,32	7,38.

Destilliert man den so erhaltenen Dimethylester, so erhält man durch Abspaltung von Methylalkohol ein Gemenge der beiden Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester, die durch Äther getrennt die Schmelzpunkte 138° und 45° zeigen, also mit den beiden Monomethylestern der Anhydrocamphoronsäure, die ich vorher beschrieben habe, identisch sind.

2) Einwirkung von Methylalkohol auf das β-Chlorid.

Das bei 38° schmelzende β-Chlorid wurde in Äther gelöst und mit dem $1^1/_2$-fachen der berechneten Menge Methylalkohol versetzt. Hierbei erwärmt sich das Gemenge etwas. Da sich nach einiger Zeit kein fester Körper abschied, wurde nach dem Abdunsten des Äthers im Vakuum destilliert. Bei 156° unter 10 mm Druck ging der gebildete Ester über. Aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert schmilzt derselbe gegen 45°, ist also mit dem vorher beschriebenen β-Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester identisch. α-Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester wurde auf diese Weise nicht erhalten. Bei einem zweiten Versuch wurde das β-Chlorid in Äther gelöst mit dem $1^1/_2$-fachen der berechneten Menge Methylalkohol versetzt. Nach dem Verdunsten des Äthers unter dem Exsiccator blieb ein krystallinischer Rückstand, der in Äther leicht löslich war und in seinen übrigen Eigenschaften mit dem β-Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester übereinstimmt. Es entsteht also aus dem β-Monochlorid der β-Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester.

VI. Anhydrocamphoronsäure-Anilid.



1) Einwirkung von Anilin auf das α-Anhydrocamphoronsäurechlorid.

3 gr bei 131° schmelzendes α-Chlorid wurden in heissem Benzol gelöst mit 2,55 gr Anilin, welches ebenfalls in Benzol gelöst war, versetzt. Die noch heisse Lösung wurde von dem ausgeschiedenen salzsauren Anilin abgesaugt, und dieses noch mehrmals mit heissem Benzol ausgewaschen. Beim Abdunsten des Benzols scheidet sich das Anilid warzenförmig ab, dasselbe schmilzt aus heissem Benzol umkrystallisiert bei 202—203°. Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0,2233 gr Substanz 10,8 ccm Stickstoff bei 14° und 761 mm Luftdruck gemessen.

Berechnet für $C_{15}H_{17}O_4N$	Gefunden
N=5,09	5,73.

2) Einwirkung von Anilin auf das β-Anhydrocamphoronsäurechlorid.

Das bei 38° schmelzende β-Chlorid wurde mit der doppelten berechneten Menge Anilin in ätherischer Lösung versetzt (3 gr Chlorid und 2,55 gr Anilin). Nachdem von dem abgeschiedenen salzsauren Anilin abfiltriert und dieses mit Äther ausgewaschen war, krystallisierte das Anilid aus der kalten Lösung allmählich in Nadeln aus, die mit Äther abgespült bei 202—203° schmelzen.

Aus heissem Benzol umkrystallisiert ändert es seinen Schmelzpunkt nicht, und zeigt dasselbe Aus-

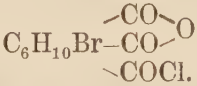
sehen, wie das oben beschriebene aus hochschmelzendem α-Chlorid dargestellte Anilid.

I. Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0,3046 gr Anilid 13,4 ccm Stickstoff bei 15° und 762 mm Druck über Kalilauge gemessen.

II. Bei der Elementaranalyse gaben 0,2834 gr Anilid 0,1564 gr H_2O und 0,682 gr CO_2.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{15}H_{17}O_4N$	I	II
C = 65,45	—	65,63
H = 6,18	—	6,13
N = 5,09	5,19	—

VII. Brom-Anhydrocamphoronsäure-Chlorid.



Kachler[1]) hat bei der Einwirkung von Brom auf die lufttrockene Camphoronsäure kein Bromsubstitutionsprodukt bekommen, sondern zwei bromfreie Säuren, die er als α- und β-Oxycamphoronsäure bezeichnet. Ebenso verläuft diese Reaktion, wie Hess[2]) gezeigt hat, bei Anwendung von Phosphortribromür und Brom, auch auf diese Weise konnte keine bromierte Camphoronsäure erhalten werden. Nach den Angaben Kachlers wirkt Brom auf Camphoronsäureanhydrid nicht ein. Es war jedoch die Möglichkeit vorhanden, vielleicht durch Bromierung des Chlorids der Camphoronsäure zu einem Bromsubstitutionspro-

1) Ann. Chem. Pharm. 159, 296 und Wiener Monatshefte für Chemie 9, 708.

2) Inaug.-Dissertation, Leipzig 1892.

dukt dieser Säure zu kommen, zumal da Herr Dr. Bredt gefunden hat, dass bei der Bromierung des reinen Camphersäurechlorids die Reaktion viel glatter verläuft, als beim Bromieren der Camphersäure oder des Camphersäureanhydrids mit oder ohne Zusatz von Phosphor[1]), Phosphortribromid[2]) oder Phosphorpentachlorid[3]). Beim Bromieren der beiden isomeren Monochloride der Camphoronsäure erhält man dieselben Produkte in annähernd gleicher Ausbeute; ich werde daher nicht die Bromierung der beiden Chloride getrennt beschreiben, da bei beiden Chloriden in gleicher Weise verfahren worden ist.

Die Bromierung wurde in der Weise ausgeführt, dass das Chlorid mit der berechneten Menge Brom eingeschmolzen und so lange erhitzt wurde, bis die Farbe des Broms verschwunden war. Da im Wasserbade die Einwirkung des Broms längere Zeit in Anspruch nahm, wurde meistens auf etwa 120° erhitzt. Das so entstandene Produkt war teils in Äther leicht löslich, teils schwer löslich.

1) In Äther schwer lösliches bromiertes Chlorid.

Der in Äther schwer lösliche Teil des obigen Produktes besteht aus einem bromierten Chlorid. Dasselbe bleibt nach wiederholtem Auswaschen mit Äther als eine weisse krystallinische Masse zurück, die bei 168° schmilzt und durch Verdunsten einer Benzollösung in messbaren Krystallen erhalten wurde. Herr

1) Berl. Ber. 26, 1200 Rupe-Maull und Berl. Ber. 26, 1517 Auwers u. Schnell.

2) Inaug.-Dissertation Reyher, Leipzig 1891.

3) Berl. Ber. 26, 1639 Aschan.

Dr. Fock hatte die Güte, dieselben zu messen und teilte darüber folgendes mit:

„Krystallsystem: monosymmetrisch, hemimorph?

$$a : b : c = 0{,}75904 : 1 : 0{,}78082.$$

$$\beta = 87^{\circ}53'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\}\infty\breve{P}\infty,\quad c = \{001\}0P,\quad m = \{110\}\infty P,\quad q = \{011\}\breve{P}\infty$$

und $r = \{\bar{1}01\} + \breve{P}\infty$.

Die farblosen trüben Krystalle sind prismatisch nach der Symmetrieaxe und bis zu 4 mm dick bezw. breit und bis zu 8 mm lang. Von den Endflächen herrscht meistens das Klinodoma q vor, während das Prisma mehr zurückbleibt. Das Hemidoma r erscheint in der Regel nur untergeordnet. Die sämtlichen Individuen sind teils nur an einem Ende der Symmetrieaxe ausgebildet, so dass hier wahrscheinlich Hemimorphie vorliegt.

	Beobachtet	Berechnet
$a : c = (100) : (001) =$	$87^{\circ}53'$	—
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	$105^{\circ}38'$	—
$q : q = (011) : (01\bar{1}) =$	$104^{\circ}4'$	—
$m : c = (110) : (001) =$	$88^{\circ}24'$	$88^{\circ}19'$
$q : a = (011) : (100) =$	$88^{\circ}30'$	$88^{\circ}20'$
$c : r = (001) : (\bar{1}01) =$	$46^{\circ}46'$	$46^{\circ}54'$
$m : q = (110) : (011) =$	$66^{\circ}38'$	$66^{\circ}44'$
$m : q = (\bar{1}10) : (011) =$	$69^{\circ}26'$	$69^{\circ}36'$
$q : r = (011) : (\bar{1}01) =$	$57^{\circ}28'$	$57^{\circ}24'$
$m : r = (\bar{1}10) : (101) =$	$55^{\circ}55'$	$55^{\circ}53'$.

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Für eine nähere optische Untersuchung war das Material zu trübe.“

Im Vakuum lässt sich dieser Körper unzersetzt sublimieren.

Die Halogenbestimmung dieses bromierten Chlorides ergab auf die Formel $C_9H_{10}O_4BrCl$ stimmende Zahlen:

I. 0,2942 gr Substanz lieferten 0,3217 gr Halogensilber.

II. 0,2528 gr Substanz lieferten 0,276 gr Halogensilber.

Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_{10}O_4BrCl$	I	II
Br + Cl = 38,15	38,12	38,03.

Durch Kochen mit Wasser geht dieses bromirte Chlorid in die von Kachler als α-Oxycamphoronsäure bezeichnete Verbindung über. Ein gleichzeitiges Entstehen der β-Oxycamphoronsäure konnte nicht beobachtet werden. Die aus dem bromirten Chlorid erhaltene Säure schmilzt bei 209—210° und zeigt auch im übrigen die Eigenschaften der α-Oxycamphoronsäure.

2) In Äther leicht lösliches bromirtes Chlorid.

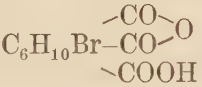
Der in Äther leicht lösliche Teil des bromirten Chlorids liefert im Vakuum destillirt noch ziemlich beträchtliche Mengen des oben beschriebenen im Äther schwer löslichen bromirten Chlorids. Das in diesem Teil vorhandene zweite bromirte Chlorid zu isoliren, ist mir nicht gelungen; doch muss man das Vorhandensein eines zweiten bromirten Chlorides annehmen, da beim Kochen des in Äther löslichen Teils mit Wasser neben α-Oxycamphoronsäure beträchtliche Mengen von β-Oxycamphoronsäure entstehen. Die beiden Säuren wurden nach der von Kachler angegebenen unten beschriebenen Methode getrennt und erwiesen sich durch ihre Eigenschaften als identisch mit diesen Oxysäuren. Ob bei der Destillation das zweite bromirte

Chlorid sich in das bei 168° schmelzende bromirte Chlorid umwandelt, konnte nicht entschieden werden; doch ist es wahrscheinlich, da auch nach wiederholter Destillation und Trennung durch Äther sich immer wieder auf Zusatz von Äther etwas schwer lösliches bromirtes Chlorid abschied. Ausser diesen beiden bromirten Chloriden ist auch etwas unverändertes Camphoronsäurechlorid in dem Äther gelöst, wie aus einigen Halogenbestimmungen ersichtlich ist, welche Zahlen lieferten, die zwischen den Zahlen liegen, die für das Chlorid und denen die für das bromirte Chlorid berechnet sind. So gaben:

I. 0,3534 gr Substanz 0,2336 gr Halogensilber.

II. 0,4754 gr von einer späteren Fraction gaben 0,3544 gr Halogensilber.

VIII. Brom-Anhydrocamphoronsäure.



Während durch Kochen mit Wasser aus dem bei 168° schmelzenden bromirten Chlorid die α-Oxycamphoronsäure erhalten wird, war dasselbe nach wochenlangem Stehen mit kaltem Wasser noch unverändert; doch kann man durch Erhitzen mit Eisessig zu der bromirten Anhydridsäure gelangen.

Man erhitzt das bromirte Chlorid mit Eisessig, bis es in Lösung gegangen ist und die Entwicklung von Salzsäure nachlässt. Beim Erkalten krystallisirt die bromirte Anhydridsäure, gemengt mit etwas unverändert gebliebenem bromirten Chlorid, aus. Zur Trennung wird das Gemenge mit kalter Sodalösung aus-

geschüttelt; das bromirte Chlorid bleibt dabei ungelöst, während die bromirte Anhydridsäure in Lösung geht. Aus der Lösung wird durch Salzsäure die bromirte Anhydridsäure als ein weisses Pulver ausgefällt, das aus Benzol umkrystallisirt bei 154° schmilzt. Durch Kochen mit Wasser entsteht aus der Brom-Anhydrocamphoronsäure nur die α-Oxycamphoronsäure Kachlers und keine β-Oxycamphoronsäure. Die Anhydridbindung wird durch das Auflösen in Soda nicht aufgespalten, wie aus folgenden Analysen der auf diese Weise gereinigten Anhydrocamphoronsäure hervorgeht.

I. 0,2719 gr Substanz gaben 0,1829 gr AgBr.
II. 0,2388 gr Substanz gaben 0,1582 gr AgBr.
III. 0,2261 gr Substanz gaben 0,1510 gr AgBr.
IV. Bei der Elementaranalyse gaben 0,2317 gr Substanz 0,0835 gr H_2O und 0,3322 gr CO_2.

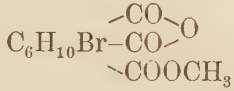
Berechnet für	Gefunden			
$C_9H_{11}O_5Br$	I	II	III	IV
C = 38,71	—	—	—	39,10
H = 3,94	—	—	—	4,00
Br = 28,67	28,56,	28,20	28,42	—

In einer vor kurzer Zeit, als die hier beschriebenen Versuche bereits abgeschlossen waren, erschienenen Arbeit Aschans[1]) finden sich einige Angaben über eine Brom-Anhydrocamphoronsäure, die mit den vorher beschriebenen Thatsachen nicht übereinstimmen. Derselbe giebt für die von ihm dargestellte bromirte Säure den Schmelzpunkt 158° an und behauptet, dieselbe zersetze sich augenblicklich mit Sodalösung unter Austritt des Broms, während die von mir beschriebene Säure sich unverändert aus der Sodalösung durch Salzsäure abscheiden lässt. Ferner giebt Aschan

1) Berl. Ber. 28, S. 20.

an, die Brom-Anhydrocamphoronsäure gehe beim Kochen mit Wasser in die α- und β-Oxycamphoronsäure Kachlers über, während ich aus meiner Brom-Anhydrocamphoronsäure nur α-Oxycamphoronsäure erhalten habe.

IX. Brom-Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester.



Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf das in Äther schwer lösliche Bromanhydrocamphoronsäurechlorid erhält man zwei isomere bromirte Monomethylester, die ich als α- und β-Monomethylester der Brom-Anhydrocamphoronsäure unterscheiden will.

1) α-Monomethylester der Brom-Anhydrocamphoronsäure.

Das bei 168° schmelzende bromirte Chlorid wurde mit Methylalkohol gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Dann wurde schnell abgekühlt und von dem in glänzenden Blättchen auskrystallisirten Ester abfiltrirt. Nachdem noch einmal aus Methylalkohol umkrystallisirt ist, schmilzt der so erhaltene bromirte Ester bei 100°. Im Vakuum bei 15 mm Druck destillirt derselbe bei 177° (Bad 185°) unzersetzt. Der destillirte Ester hat noch denselben Schmelzpunkt und denselben Bromgehalt, wie der nicht destillirte Ester. In Äther ist er ziemlich leicht löslich. Lässt man die ätherische Lösung unter dem Exsiccator über Schwefelsäure langsam verdunsten, so erhält man den Ester

in sehr schön ausgebildeten grossen Krystallen, die von Herrn Dr. Fock gemessen wurden.

Derselbe hatte die Güte, mir darüber folgendes mitzuteilen.

„Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}91366 : 1 : 1{,}0434.$$

Beobachtete Formen:

$m = \{110\}\,\infty P$, $o = \{111\}\,P$, $q = \{011\}\,\breve{P}\infty$, $r = \{101\}\,P\infty$ und $c = \{001\}\,OP$.

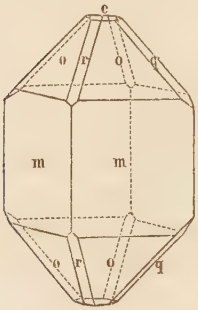


Fig. 5.

Die farblosen Krystalle sind kurz prismatisch nach der Vertikalaxe und zeigen Dimensionen bis zu 4 mm. Von den Endflächen herrscht die primäre Pyramide regelmässig vor, während die Domen und ebenso die Basis meist nur untergeordnet auftreten. Die letztere Form fehlt zum Teil auch wohl ganz. Sämtliche Flächen geben gute Spiegelbilder.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$84^0 50'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$92^0 26'$	—
$r : r = (101) : (\bar{1}01)$	$97^0 29'$	$97^0 35'$
$m : o = (110) : (111)$	$32^0 51'$	$32^0 53'$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$66^0 46'$	$66^0 38'$
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	69^0	$68^0 52'$
$o : m = (111) : (1\bar{1}0)$	$85^0 37'$	$85^0 40'$
$r : m = (101) : (110)$	$56^0 14'$	$56^0 16'$
$q : m = (011) : (110)$	$60^0 51'$	$60^0 51\frac{1}{2}'$.

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Brachypinakoid.

Erste Mittellinie = Axe a.

2E (in Luft) sehr gross, die Axen erscheinen im

Polarisationsinstrument am äussersten Rande des Gesichtsfeldes.

2E (in Glas) = 69° (Fuess-Adam'scher Apparat).

Dispersion der Axen sehr gering, so dass sie nicht mit Sicherheit zu bestimmen.

Doppelbrechung positiv."

Bei der Brombestimmung gaben

I. 0,2343 gr destillirter, bromirter Ester 0,1492 gr AgBr.

II. 0,2026 gr nicht destillirter Ester gaben 0,1292 gr AgBr.

III. Bei der Verbrennung gaben 0,3720 gr Substanz 0,1545 gr H_2O und 0,5608 gr CO_2.

Berechnet für	Gefunden		
$C_9H_{10}O_5Br(CH_3)$	I	II	III
C=40,95	—	—	41,11
H= 4,43	—	—	4,61
Br=27,30	27,06	27,13	—

2) β-Monomethylester der Brom-Anhydrocamphoronsäure.

Filtrirt man bei der Darstellung des α-Monomethylesters der Brom-Anhydrocamphoronsäure nicht sofort von dem auskrystallisirten Ester ab, so löst derselbe sich wieder. Nach dem Abdunsten des Methylalkohols bleibt ein Syrup zurück, der nach einiger Zeit teilweise krystallinisch wird. Wäscht man dann mit Methylalkohol aus, so erhält man ein weisses Krystallpulver, das, aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt, bei 142° schmilzt. In Äther ist dieser Körper ziemlich schwer löslich; wird er in viel Äther gelöst und diese Lösung langsam im Exsiccator über Schwefelsäure verdunstet, so erhält man ihn in gut ausgebildeten Krystallen, die von Herrn Dr. Fock gemessen

worden sind. Derselbe hatte die Güte, folgendes mitzuteilen:

„Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}69502 : 1 : 0{,}42516.$$

Beobachtete Formen:

$a = \{100\} \infty\bar{P}\infty$, $b = \{010\} \infty\breve{P}\infty$, $m = \{110\} \infty P$,

$n = \{210\} \infty\bar{P}2$, $q = \{011\} \breve{P}\infty$ und $r = \{101\} \acute{P}\infty$.

Die farblosen Krystalle sind tafelförmig nach dem Makropinakoid a und meist nach der Vertikalaxe verlängert. Die grösseren Individuen zeigen eine Länge bis zu 8 mm und eine Breite bis zu 3 mm, während die Dicke $1^1/_2$ mm nicht überschreitet. Von den angegebenen Formen tritt ausser den Pinakoiden nur das Brachydoma q regelmässig auf. Die übrigen Flächen erscheinen nur vereinzelt und untergeordnet.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$69^0 36'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$46^0\ 4'$	—
$m : q = (110) : (011)$	$77^0 14'$	$77^0\ 9'$
$a : r = (100) : (101)$	$58^0 42'$	$58^0 33'$
$a : n = (100) : (210)$	$19^0\ 0'$	$19^0 10'$

Spaltbarkeit deutlich nach dem Brachypinakoid b.

Ebene der optischen Axen = Makropinakoid a.

Durch eine Platte nach dem Brachypinakoid b gesehen, machen sich die optischen Axen ganz am Rande des Gesichtsfeldes bemerkbar.“

Nach den Brombestimmungen und nach der Verbrennung ist dieser Körper isomer mit dem α-Monomethylester der Brom-Anhydrocamphoronsäure, aus dem er durch Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure, wie ich mich durch einen Versuch überzeugt habe, entsteht.

Bei der Brombestimmung lieferte dieser Ester folgende Zahlen:

I. 0,2505 gr Substanz lieferten 0,1601 gr AgBr.

II. 0,2946 gr Substanz lieferten 0,1887 gr AgBr.

Bei der Verbrennung gaben

III. 0,2206 gr Substanz 0,0816 gr H_2O und 0,3357 gr CO_2.

Berechnet für	Gefunden		
$C_9H_{10}O_5Br(CH_3)$	I	II	III
C=40,95	—	—	41,50
H= 4,43	—	—	4,61
Br=27,30	27,24	27,22	—

Beim Destilliren im Vakuum zersetzt sich der β-Monomethylester der Brom-Anhydrocamphoronsäure und liefert einen in Äther fast unlöslichen bromfreien Körper, der mit Äther ausgekocht bei 136—137° schmilzt und nach der Elementaranalyse die Zusammensetzung $C_9O_5H_{10}$ hat. Dieser Körper ist identisch mit dem später zu beschreibenden Anhydrid der α-Oxycamphoronsäure Kachlers, mit dem er auch im Siedepunkt übereinstimmt. Die Verbrennung dieses Anhydrids ergab folgende Zahlen:

I. 0,2256 gr Substanz gaben 0,1072 gr H_2O und 0,4533 gr CO_2.

II. 0,3198 gr Substanz gaben 0,1475 gr H_2O und 0,6395 gr CO_2.

Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_{10}O_5$	I	II
C=54,54	54,81	54,54
H= 5,05	5,28	5,13

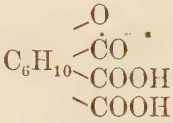
Löst man dieses Anhydrid in Methylalkohol, so bleibt beim Abdunsten des Alkohols eine krystallinische Masse zurück, die in Äther jetzt ziemlich leicht löslich ist. Beim Verdunsten des Äthers bilden sich messbare Krystalle, die bei 157° schmelzen und nach den Angaben Herrn Dr. Focks krystallographisch

identisch sind mit den später zu beschreibenden Krystallen des Monomethylesters der sog. α-Oxycamphoronsäure. Es erfolgt also bei der Destillation des β-Monomethylesters der Brom-Anhydrocamphoronsäure eine Abspaltung von Brommethyl nach der Gleichung

$$C_9H_{10}O_5Br(CH_3) = C_9H_{10}O_5 + CH_3Br.$$

Ausser diesen beiden isomeren bromirten Estern entsteht noch ein drittes Einwirkungsprodukt von Methylalkohol auf das Brom-Anhydrocamphoronsäurechlorid. Dasselbe krystallisirt nach einiger Zeit (oft erst nach Wochen) aus den bei der Darstellung der bromirten Ester zurückbleibenden etwas eingeengten Mutterlauge in gut ausgebildeten Krystallen, die sich durch ihre Eigenschaften und durch die Analyse als identisch mit dem später zu beschreibenden Dimethylester der α-Oxycamphoronsäure Kachlers erwiesen haben.

X. α-Oxycamphoronsäure (Camphoransäure).



Kachler hat, wie schon erwähnt, beim Bromiren der lufttrockenen Camphoronsäure keinen bromhaltigen Körper bekommen, sondern gleich zwei bromfreie Säuren, die er als α- und β-Oxycamphoronsäure unterscheidet. Ich habe bei der Darstellung und Trennung dieser Säuren nach den Vorschriften von Kachler[1]) und Spitzer verfahren, deren Angaben, so weit ich

1) Wiener Monatshefte 9, 708.

ihre Versuche wiederholt habe, im allgemeinen bestätigt gefunden wurden.

Zur Darstellung der Oxycamphoronsäuren wurde lufttrockene Camphoronsäure mit der berechneten Menge Brom eingeschmolzen und so lange auf etwa 140° erhitzt, bis die Farbe des Broms verschwunden war. Das so erhaltene Produkt wurde dann in Wasser gelöst und die Lösung zur Entfernung des Bromwasserstoffs auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Nachdem das Gemenge der Säuren durch Umkrystallisiren aus Wasser von der unverändert gebliebenen Camphoronsäure getrennt war, wurden sie mit Hülfe der Bariumsalze von einander geschieden. Die nicht zu verdünnte Lösung wurde mit kalt gesättigter Barythydratlösung versetzt, bis sie nur noch schwach sauer reagirte, und sodann so viel Ammoniak zugefügt, dass die Lösung deutlich alkalisch war. Nachdem sie eine Stunde geschüttelt war, wurde das abgeschiedene zweibasische Bariumsalz der sog. α-Oxycamphoronsäure abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Das Bariumsalz der β-Oxycamphoronsäure bleibt hierbei in Lösung. Das in heissem Wasser suspendirte Bariumsalz der α-Oxycamphoronsäure wurde mit soviel Schwefelsäure versetzt, dass dieselbe im Filtrat eben noch nachweisbar war. Die filtrirte Lösung der Säure wurde dann erst auf dem Wasserbade und später im Exsiccator über Schwefelsäure eingeengt. Dabei krystallisirt die α-Oxycamphoronsäure in sehr grossen gut ausgebildeten Krystallen, die auf Veranlassung Kachlers von v. Zepharovich[1]) gemessen sind und bei 209—210° schmelzen. Gegen

1) Sitzungsber. der k. Acad. d. Wissenschaften Bd. 73, Jännerheft.

Salpetersäure ist diese Säure sehr beständig. Nach 14-tägigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit Salpetersäure vom sp. G. 1,4 war sie grösstenteils noch unverändert. Wie Kachler angiebt, bildet diese Säure nur ein- und zweibasische Salze. Versuche, durch Titriren die Basicität der Säure zu bestimmen, führten zu demselben Ergebnis. So wurden 0,2 gr Säure von 17,2 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge, anstatt, wie für eine zweibasische Säure berechnet war, von 17,1 ccm neutralisirt. Ferner wurden 0,2 gr dieser Säure in der Kälte mit 17,2 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge neutralisirt und dann mit 18,5 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge 1 Tag auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Zurücktitriren der überschüssigen Natronlauge wurden 18,4 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure verbraucht.

Beim Erhitzen im Vakuum verliert die α-Oxycamphoronsäure Wasser und geht in das Anhydrid $C_9H_{10}O_5$ über, das im Vakuum bei 175° unter 10 mm Luftdruck (Bad 191°) siedet, ohne sich zu zersetzen. Das mit Äther ausgewaschene Destillat schmilzt bei 136—137°. Es ist dies dasselbe Anhydrid, welches, wie schon erwähnt, bei der Destillation des β-Monomethylesters der Brom-Anhydrocamphoronsäure entsteht.

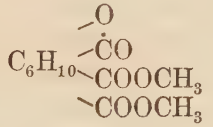
XI. Methylester der α-Oxycamphoronsäure (Camphoransäure).

Die α-Oxycamphoronsäure (Camphoransäure) bildet als zweibasische Säure 2 Reihen von Estern: neutrale und saure Ester, von denen bisher nur der saure Äthylester von Kachler[1]) dargestellt ist. Bei der

1) Wiener Monatshefte 9, 718.

Darstellung der Methylester wurde in folgender Weise verfahren: 20gr α-Oxycamphoronsäure, in 40gr Methylalkohol gelöst, wurden mit trockener Salzsäure gesättigt. Nach einigen Tagen wurde der Alkohol vollständig abgedunstet und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Aus dieser Lösung wurde der saure Ester durch Ausschütteln mit Sodalösung entfernt.

1) Dimethylester der α-Oxycamphoronsäure (Camphoransäure).



Der im Äther gelöst gebliebene neutrale Dimethylester wurde nach dem Abdunsten des Äthers aus heissem Wasser umkrystallisirt. Er kommt aus der heissen Lösung in langen Nadeln, welche das ganze Gefäss durchziehen, heraus und schmilzt dann bei 111°. Dieser selbe Ester wurde, wie schon erwähnt, auch aus dem bromirten Chlorid und Methylalkohol erhalten. Der so gewonnene Ester hat ebenfalls den Schmelzpunkt 111° und kommt aus dem Methylalkohol in gut ausgebildeten Krystallen heraus. Diese sind von Herrn Dr. Fock gemessen worden, welcher die Güte hatte, darüber folgendes mitzuteilen:

„Krystallsystem: rhombisch.

a : b : c = 0,91153 : 1 : 0,70741.

Beobachtete Formen:

b = {010} $\breve{\mathrm{P}}\infty$, m = {110} ∞P, o = {110}P und r = {101}$\bar{\mathrm{P}}\infty$.

Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalaxe und bis zu 7 mm lang und $1^1/_2$ mm dick (s. Fig. 6 S. 54).

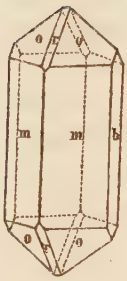


Fig. 6.

Von den Flächen der Prismenzone herrscht regelmässig das primäre Prisma vor, während das Pinakoid nur untergeordnet erscheint oder gänzlich fehlt. Als Endform tritt fast nur die Pyramide auf; das Doma r konnte nur als äusserst schmale Abstumpfung der Pyramidenkanten an einzelnen Individuen aufgefunden werden. Die Flächen geben zumeist gute Bilder.

	Beobachtet	Berechnet
$m:m=(110):(1\bar{1}0)$	$84^{0}42'$	—
$o:o=(111):(\bar{1}\bar{1}1)$	$92^{0}48'$	—
$o:o=(111):(\bar{1}11)$	$64^{0}48'$	$64^{0}43'$
$o:o=(1\bar{1}1):(1\bar{1}1)$	$58^{0}29'$	$58^{0}24'$
$o:m=(111):(1\bar{1}0)$	$86^{0}15'$	$86^{0}10'$
$r:r=(101):(\bar{1}01)=$	—	$75^{0}38'$
$r:m=(101):(110)=$	—	$63^{0}\ 3'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Brachypinakoid b.

Erste Mittellinie = Axe a.

2E (in Luft) = circa 50^{0}.

2E (in Glas) = 27^{0} für Na-Licht.

(Fuess-Adam'scher Apparat.)

Dispersion $\rho > \upsilon$.

Doppelbrechung negativ."

Bei der Elementaranalyse des mit Alkohol und Salzsäure dargestellten Dimethylesters gaben

0,2310 gr Subst. 0,1372 gr H_2O und 0,4588 gr CO_2.

Berechnet für $C_9H_{10}O_6(CH_3)_2$	Gefunden
C=54,10	54,16
H= 6,56	6,60.

Bei der Verbrennung des aus dem bromirten Chlo-

rid dargestellten Dimethylesters wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,2166 gr Substanz gaben 0,1320 gr H_2O und 0,4308 gr CO_2.

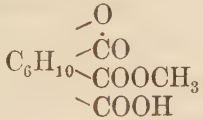
II. 0,2332 gr Substanz gaben 0,1421 gr H_2O und 0,4637 CO_2.

III. 0,2657 gr Substanz gaben 0,1595 gr H_2O und 0,5296 gr CO_2.

IV. 0,2308 gr Substanz gaben 0,1365 gr H_2O und 0,4554 gr CO_2.

Berechnet für	Gefunden			
$C_9H_{10}O_6(CH_3)_2$	I	II	III	IV
C = 54,10	54,24	54,20	54,36	53,81
H = 6,56	6,68	6,77	6,67	6,57.

2) Monomethylester der α-Oxycamphoronsäure (Camphoransäure).



Durch Ansäuern der Sodalösung und Ausschütteln der Lösung mit Äther erhält man den sauren Monomethylester der α-Oxycamphoronsäure. Derselbe ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung mit einem Molekül Krystallwasser in gut ausgebildeten farblosen Krystallen, die beim schnellen Erhitzen von 81—83° schmelzen. Dieselben wurden von Herrn Dr. Fock gemessen, welcher die Güte hatte, darüber folgendes mitzuteilen:

„Krystallsystem: rhombisch, sphenoidisch, hemiedrisch.

$$a : b : c = 0{,}6523 : 1 : 0{,}72565.$$

Beobachtete Formen:

$b=\{010\}\,\breve{\infty}P\infty$, $m=\{110\}\,\infty P$, $q=\{011\}\,\breve{P}\infty$, und

$$o=\kappa\{111\}\,\frac{P}{2}.$$

Die glänzenden Krystalle sind meist tafelförmig nach einer Fläche des Prismas m und bis zu 1 mm dick und 2 mm breit bezw. lang. Von den übrigen Formen erscheint regelmässig nur das Doma q; das Sphenoid o tritt dagegen nur selten und untergeordnet auf. Das Brachypinakoid b wurde an einigen wenigen Individuen beobachtet, die tafelförmig nach dieser Fläche ausgebildet waren.

	Beobachtet	Berechnet
$m:m=(110):(1\bar{1}0)$	$=66^0 14'$	—
$q:q=(011):(0\bar{1}1)$	$=71^0 56'$	—
$q:m=(011):(110)$	$=71^0 27'$	$71^0 17'$
$o:m=(111):(110)$	$=36^0 55'$	$36^0 58^1/_2'$
$o:q=(111):(011)$	$=42^0 15,$	$42^0\ 0'$
$o:m=(111):(1\bar{1}0)$	$=$ —	$71^0 13'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Auslöschungsrichtung des Lichtes parallel bezw. senkrecht zu den Prismenkanten. Durch die Flächen $\{110\}$ und $\{010\}$ sind keine optischen Axen zu erblicken. Zur Herstellung einer Platte nach der Basis waren die Krystalle zu zerbrechlich."

Der Monomethylester der α-Oxycamphoronsäure verhält sich beim Titriren wie eine einbasische Säure. So gebrauchten 0,2259 gr Ester 9 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zur Neutralisation, während 9,1 ccm für die Formel $C_{10}H_{14}O_6+H_2O$ berechnet waren. Der aus Wasser krystallisirte Monomethylester verliert bei 100° ein Molekül Krystallwasser und schmilzt dann bei 157° zur farblosen Flüssigkeit, nachdem er vorher schon

stark zusammengesintert ist. Dieser bei 100° getrocknete Ester wurde aus Äther in gut ausgebildeten Krystallen erhalten, die jedoch leicht trübe werden. Dieselben wurden von Herrn Dr. Fock gemessen, welcher so gütig war, darüber folgendes mitzuteilen:

„Krystallsystem: tetragonal.

$$a : c = 1 : 1{,}9458$$

Beobachtete Formen:

$$0 = \{111\}\,P \text{ und } c = \{001\}\,OP.$$

Die trüben Krystalle besitzen Dimensionen bis zu 2 mm und zeigen an Formen im wesentlichen nur die primäre Pyramide. Die Basis c erscheint, soweit sie nicht als Auflagerungsfläche vorherrscht, nur als ganz untergeordnete Abstumpfung der Pyramidenspitze.

	Beobachtet	Berechnet
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$83°18'$	—
$o : o = (111) : (11\bar{1})$	$40°\ 3'$	$39°56'$

Spaltbarkeit deutlich nach der Basis.

Doppelbrechung: positiv.“

Dieser Ester entsteht auch, wie schon erwähnt, wenn man das bei 136°—137° schmelzende Anhydrid der α-Oxycamphoronsäure (Camphoransäure) in der Kälte mit Methylalkohol kurze Zeit stehen lässt. Durch dieses Verhalten gegen Alkohol erinnert das Anhydrid an das Verhalten des α-Chlorids der Anhydrocamphoronsäure, dessen Anhydridbindung ebenfalls durch Alkohol sofort aufgespalten wird, so dass man stets den Dimethylester der Camphoronsäure statt des Monomethylesters der Anhydro-Camphoronsäure bekommt. Bei der Krystallwasserbestimmung des aus Wasser krystallisirten Monomethylesters der α-Oxycamphoronsäure verloren 0,4462 gr dieses Körpers bei 6stündigem Erhitzen auf 100° 0,0323 gr H_2O.

Berechnet für	Gefunden
$C_{10}H_{14}O_6+H_2O$	
$H_2O=7{,}26$	7,24.

Bei der Elementar-Analyse des bei 100° getrockneten durch Alkohol und Salzsäure dargestellten Esters ergaben sich folgende Zahlen:

I. 0,3711 gr Substanz gaben 0,2091 gr H_2O und 0,7112 gr CO_2.

II. 0,3128 gr Substanz lieferten 0,1723 gr H_2O und 0,5982 gr CO_2.

Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_{11}O_6(CH_3)$	I.	II.
$C=52{,}17$	52,26	52,15
$H=6{,}09$	6,26	6,12

Der aus dem Anhydrid der α-Oxycamphoronsäure und Methylalkohol erhaltene Ester lieferte bei der Elementaranalyse folgende Zahlen.

I. 0,2109 gr dieses Körpers lieferten 0,1198 gr H_2O und 0,4027 gr CO_2

II. 0,2247 gr gaben 0,1259 gr H_2O und 0,4282 gr CO_2.

Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_{11}O_6(CH_3)$	I.	II.
$C=52{,}17$	52,07	52,02
$H=6{,}09$	6,31	6,22.

XII. β-Oxycamphoronsäure (Oxycamphoronsäure).

$$C_6H_{10}\begin{cases}\text{OH}\\ \text{COOH}\\ \text{COOH}\\ \text{COOH.}\end{cases}$$

Wie vorher beschrieben lässt sich die α-Oxycamphoronsäure von der β-Oxycamphoronsäure durch Vermittlung der Bariumsalze trennen. Das Filtrat

vom α-oxycamphoronsauren Barium wurde in der Hitze mit einem möglichst geringen Überschuss von Schwefelsäure versetzt und die vom schwefelsauren Barium abfiltrierte Lösung erst auf dem Wasserbade und dann im Vakuum über Schwefelsäure eingeengt. Auf diese Weise behandelt krystallisiert die Säure in gut ausgebildeten Krystallen, die bei 247—249° schmelzen und auf Veranlassung Kachlers von v. Zepharovich[1]) gemessen sind.

Wie Kachler angiebt, bildet diese Säure auch dreibasische Salze. Mit Acetylchlorid gekocht liefert sie nach Kachler ein Anhydrid von der Zusammensetzung $C_9H_{12}O_6$. Bei der Wiederholung dieses Versuches wurde die β-Oxycamphoronsäure mit der 5—6-fachen Menge Acetylchlorid gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Nachdem das Acetylchlorid und die gebildete Essigsäure abdestilliert war, wurde der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Das so erhaltene Produkt schmilzt etwa 10° niedriger, als das Anhydrid der β-Oxycamphoronsäure. Der etwas abweichende Schmelzpunkt rührt wahrscheinlich von Spuren anhaftenden Eisessigs her, da selbst nach 2-tägigem Liegen im Vakuum das Produkt nach einiger Zeit wiederum etwas nach Essigsäure roch.

Bei der Elementaranalyse dieses Körpers wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,2437 gr Substanz gaben 0,1263 gr H_2O und 0,4446 gr CO_2.

II. 0,2457 gr Substanz gaben 0,1240 gr H_2O und 0,4475 gr CO_2.

---

1) Sitzungsber. d. k. Acad. der Wissenschaften, Wien, I. Abteilung, Januar-Heft 1876.

Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_{12}O_6$	I.	II
C = 50	49,75	49,63
H = 5,55	5,48	5,61.

Die β-Oxycamphoronsäure spaltet bei einer Temperatur, die über 250° liegt, 2 Moleküle Wasser ab und geht dabei in ein Anhydrid über, das nach mehrmaliger Destillation im Vakuum bei 175° unter 10 mm Luftdruck (Bad 191°) siedet und, nachdem es mit Äther ausgewaschen ist, bei 136—137° schmilzt. Dieses Anhydrid ist identisch mit dem bei der Destillation der α-Oxycamphoronsäure erhaltenen Anhydrid. Durch Wasser wird es in die α-Oxycamphoronsäure (Camphoransäure) übergeführt. Die auf diese Weise dargestellte Säure lieferte mit Barythydrat in der Kälte neutralisirt ein zweibasisches Bariumsalz, welches bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

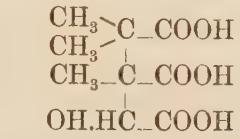
0,2602 gr Bariumsalz gaben 0,1639 SO_4Ba.

Berechnet für	Gefunden
$C_9H_{10}O_6Ba + H_2O$	
Ba = 37,12	37,03.

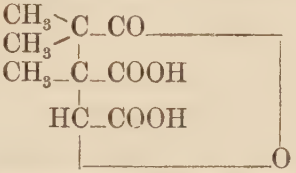
Krystallographisch ist diese Säure ebenfalls, wie Herr Dr. Fock gütigst festgestellt hat, mit der α-Oxycamphoronsäure identisch.

Über die Constitution der α- und β-Oxycamphoronsäure giebt Kachler nichts näheres an. Er betrachtet diese beiden Verbindungen als zwei isomere Oxycamphoronsäuren, ohne dass er versucht, die verschiedene Basicität dieser Säuren zu erklären. Aus verschiedenen, in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuchen geht nun mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass in der Kachler'schen α-Oxycamphoronsäure eine zweibasische Lactonsäure vorliegt, in der β-Oxycamphoronsäure die wirkliche Oxy-

verbindung der dreibasischen Camphoronsäure. Legt man die Bredt'sche Camphoronsäure-Formel zu Grunde, so würden folgende beide Formeln dieser Anschauung entsprechen:

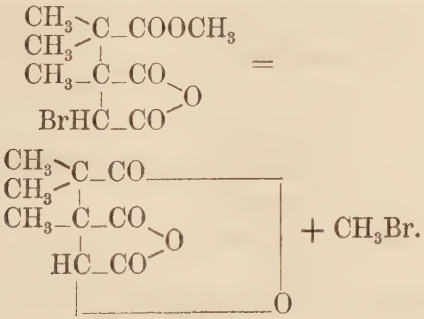


β-Oxycamphoronsäure (Oxycamphoronsäure).



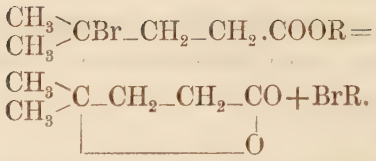
α-Oxycamphoronsäure (Camphoransäure).

Eine dieser Reaktionen, aus denen die Lactonnatur der α-Oxycamphoronsäure hervorgeht, ist die Abspaltung von Brommethyl bei der Destillation des bei 142° schmelzenden Brom-Anhydrocamphoronsäuremonomethylesters; bei dieser Reaktion bildet sich das Anhydrid der Lactonsäure nach folgender Gleichung:



Es ist dies dieselbe Reaktion, nach der z. B., wie Bredt[1]) gezeigt hat, aus γ-Bromisocapronsäureester Isocaprolacton entsteht.

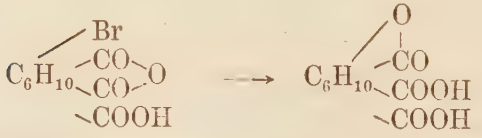
1) Berl. Ber. 19, 515.



Die Entstehung der α-Oxycamphoronsäure (Camphoransäure) aus der Bromanhydrocamphoronsäure beim Kochen derselben mit Wasser entspricht vollständig der allgemeinen Bildungsweise der Lactone aus den γ-bromierten Carbonsäuren und hat mit der Entstehung der Camphansäure aus Brom-Camphersäure-Anhydrid die grösste Ähnlichkeit. Schon die Brom-Anhydrocamphoronsäure entspricht in ihren Eigenschaften ganz dem Brom-Camphersäure-Anhydrid. So sind z. B. beide Körper nur in Anhydridform bekannt; wird die Anhydridbindung aufgespalten, so tritt sofort Bromwasserstoff unter Lactonbildung aus. Die Analogie tritt bei folgender Zusammenstellung klar hervor.

Bromcamphersäure-anhydrid.

Camphansäure.



Brom-Anhydrocamphoronsäure.

α-Oxycamphoronsäure (Camphoransäure).

Aus dem Obengesagten geht hervor, dass die Bezeichnung α- und β-Oxycamphoronsäure dem thatsächlichen Verhalten dieser Verbindungen nicht entspricht und leicht zu Irrtümern Veranlassung geben kann. Daher hat Herr Dr. Bredt, um oben angeführte Analogie mit der Camphansäure deutlicher hervortreten

zu lassen, vorgeschlagen, die α-Oxycamphoronsäure Kachlers als Camphoransäure und die β-Oxycamphoronsäure kurzweg als Oxycamphoronsäure zu bezeichnen. Ich habe daher im Vorhergehenden diese neuen Bezeichnungen den alten Namen Kachlers in Klammern beigefügt.

Die Beziehung der beiden Säuren zu einander geht auch daraus hervor, dass die β-Oxycamphoronsäure bei der Destillation das Anhydrid der α-Oxycamphoronsäure (Camphoransäure) liefert.

Die Ansicht Kachlers, dass seiner α-Oxycamphoronsäure die Zusammensetzung $C_9H_{14}O_7$ zukommt, hat sich durch die Untersuchung der Ester dieser Säure als irrtümlich erwiesen. Die lufttrockene Säure enthält vielmehr 1 Mol. Krystallwasser und hat die Zusammensetzung $C_9H_{12}O_6+H_2O$; denn der aus Wasser krystallisierte Dimethylester hat nach der Analyse die Zusammensetzung $C_9H_{10}O_6(CH_3)_2$, ist also der Dimethylester der Säure $C_9H_{12}O_6$, und der aus Wasser krystallisierte Monomethylester verliert sein Krystallwasser schon unter 100°.

Vita.

Geboren wurde ich, Emil Christian Albert Arntz, evangelischer Konfession, am 8. Januar 1869 zu Brenkhausen bei Höxter, als Sohn des damaligen Landwirts, jetzigen Fabrikbesitzers Emil Arntz und seiner Gattin Christine, geb. Junge.

Seit Ostern 1875 besuchte ich die Vorschule des König-Wilhelm-Gymnasiums zu Höxter, dem jetzigen Wohnort meiner Eltern, und seit Ostern 1878 das Gymnasium daselbst, welches ich Ostern 1890 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Mit Beginn des Sommersemesters 1890 wurde ich an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität immatrikuliert, um mich naturwissenschaftlichen Studien zu widmen. Seit dem Wintersemester 1891—92, welches ich an der Berliner Universität zubrachte, habe ich mich besonders mit chemischen Arbeiten im Laboratorium beschäftigt. Im Sommersemester 1892 wurde ich wieder an der hiesigen Hochschule immatrikuliert, der ich seitdem ohne Unterbrechung angehört habe.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Anschütz, Bredt, Gabriel, Hertz, v. Hofmann, von Kekulé, Klinger, Laspeyres, Pulrich, Richarz, Sell, Tiemann.

Allen diesen meinen hochgeehrten Lehrern fühle ich mich zu grossem Dank verpflichtet, insonderheit dem Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. von Kekule sowie dem Herrn Prof. Dr. Anschütz für die vielseitige Anregung, die sie mir während meines Studiums in Bonn zu Teil werden liessen. Herrn Dr. Bredt, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit unternommen wurde, sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die liebenswürdige Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung derselben zu Teil werden liess.

Thesen.

1) Die neuerdings von Tiemann aufgestellte Camphoronsäureformel stimmt nicht mit dem chemischen Verhalten dieser Säure überein.

2) Die Versuche Berthelots über das Argon berechtigen noch nicht dazu, diesen Körper als eine allotrope Modifikation des Stickstoffs aufzufassen.

3) Das aus Calciumcarbid dargestellte Acetylenleuchtgas wird das nach der jetzigen Methode dargestellte Leuchtgas nicht verdrängen.

4) Die von Stohmann bestimmte Verbrennungswärme der Camphersäure zeigt, dass dieselbe eine Penta- oder Hexamethylendicarbonsäure ist. Aus der Verbrennungswärme der Camphoronsäure geht hervor, dass dieselbe eine homologe Tricarballylsäure sein muss.

5) Da bei den homologen Bernsteinsäuren das elektrische Leitungsvermögen mit der Zahl der Kohlenstoffatome zunimmt, bei den homologen Glutarsäuren aber abnimmt, so muss die Camphersäure nach ihrem geringen Leitungsvermögen in die Glutarsäurereihe gehören.